

AGGIORNAMENTO E PRECISAZIONI DI:

Impossible thermodynamic transformation thermodynamically coherent

Trasformazione termodinamica impossibile ma termodinamicamente coerente

PREMESSA I (Diavoletto di Maxwell)

Attorno al 1870 James Clerk Maxwell propose un esperimento mentale atto a falsificare il II Principio della Termodinamica oggi noto come “Paradosso del Diavoletto di Maxwell”

Un sistema chiuso, costituito da un contenitore diviso in due parti A e B contiene un gas a temperatura e pressione noti. A e B sono separate da un setto dotato di valvola comandata manualmente da un operatore (Diavoletto) posto internamente al contenitore stesso.

L'operatore apre la valvola a molecole provenienti da A ed aventi velocità superiore alla velocità quadratica media del gas $= (3RT/M)^{1/2}$; in tali condizioni temperatura e pressione in B, dopo un breve transitorio ΔT , risulteranno superiori a quelle presenti in A .

Vengono in tale modo falsificate due delle più note definizioni del II Principio della Termodinamica «È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo senza l'apporto di lavoro esterno» (formulazione di(Clausius).

«È impossibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea» (formulazione di Kelvin-Planck).

Una delle più note spiegazioni del paradosso concerne il problema del riconoscimento (da parte del Diavoletto) della velocità e della direzione delle molecole, riconoscimento che richiede di “illuminare” la molecola con l’invio di un fotone che dovrebbe provenire dall’esterno del sistema contraddicendo l’ipotesi di sistema isolato.

Ancora si ricorre al teorema di Landauer che stabilisce l’energia minima trasformabile in calore necessaria all’eliminazione di un bit d’informazione.

Tale eliminazione si rende necessaria affinché il Diavoletto possa riconoscere le molecole successive a quella che ha generato l’informazione di velocità e direzione, informazione equivalente al bit da eliminare.

Le spiegazioni fornite validano pienamente il II Principio.

TRASFORMAZIONE FISICAMENTE IMPOSSIBILE

Fisicamente il sistema è simile a quello di cui al paragrafo precedente con le seguenti differenze:

Il Diavoletto è sostituito da una membrana semi elastica attraversata da un elevato numero di nano fori di forma conica aventi la base in zona A ed il vertice in B. La superficie laterale elastica consente il passaggio di una molecola da A \rightarrow B purché avente sufficiente quantità di moto per deformarla.

Le zone A e B sono in comunicazione con l'ambiente esterno; il sistema è “aperto”

Le condizioni termodinamiche dell'aria contenuta in A e B sono quelle dell'ambiente esterno: pressione p_0 e temperatura t_0 ; ad esse corrisponde una:

$$\text{velocità quadratica media delle molecole} = v_{QM} = \frac{\sqrt{3RT}}{M} \quad (1.1)$$

dove $T = 273 + t_0$ e M = massa molare

Sulla base della equazione di ripartizione di Maxwell-Boltzman è possibile stabilire la percentuale di molecole avente velocità superiore a v_j (minima velocità necessaria alla apertura dei nanofori) :

$$N_0 = \int_{v_j}^{(\infty)} \frac{dN}{N} dv = 4\pi \int_{v_j}^{(\infty)} \left(\left(\frac{M}{2} \right) RT \right)^{(3/2) dv} v^2 e^{\left(-M \frac{v^2}{2RT} \right)} dv \quad (1.2)$$

In tali condizioni si ipotizza che la frazione di molecole possieda quantità di moto sufficiente per deformare le pareti dei nano fori e superare la membrana di separazione delle due zone. L'energia meccanica spesa per tale deformazione è fornita dall'energia interna del flusso transitante che conseguentemente si raffredda.

In modo equivalente si può supporre che l'energia cinetica di una molecola avente velocità $> v_j$ possieda energia cinetica:

$$K = \frac{1}{2} m v_j^2 = \frac{3}{2} k_B T_j$$

sufficiente per passare i nanofori della membrana.

Per contro non si verifica passaggio di molecole nel verso $B \rightarrow A$ in forza della forma conica de nanofori.

In tali condizioni il numero di moli trasferite da A a B nel tempo $\Delta\tau$ (sufficientemente lungo affinché tutte le molecole N_0 attraversino la membrana) sarà:

$\Delta M = N_0 / 6,022 \cdot 10^{23}$ (N° Avogadro) e la pressione totale in zona B aumenterà di:

$$\Delta p_B = \frac{(\Delta M RT)}{V}$$

Poiché la zona B si trova in comunicazione con l'ambiente esterno tale aumento tendenziale di pressione genererà un flusso di aria in uscita (eventualmente sfruttabile da una turbina)

Il flusso permane continuo poiché la quantità spostata da A a B viene sostituita in A per aspirazione naturale dall'ambiente esterno.

INCOERENZE TERMODINAMICHE

E' assolutamente evidente che tale sistema è impossibile, tra l'altro configurerebbe in qualche modo una specie di moto perpetuo di un fluido gassoso.

Tuttavia è coerente con il II Principio delle Termodinamica in quanto sistema Aperto e non Isolato e quindi non soggetto ai vincoli del II Principio.

Il I Principio risulta rispettato poiché l'energia meccanica di deformazione elastica delle pareti dei nanofori avviene a scapito dell'energia interna del flusso d'aria in passaggio (che si raffredda).

La impossibilità potrebbe essere individuata nell'assenza evidente di una Forza Fluidomotrice atta a forzare il passaggio molecolare attraverso la membrana; in realtà tale Forza può essere intesa come Agitazione Molecolare Termica provocante il moto delle molecole la cui velocità quadratica media è data dalla (1.1) ma velocità istantanea $\geq v_j$

In modo equivalente si può affermare che N_0 molecole, aventi velocità $\geq v_j$ equivalgono ad una pressione:

$$p = \frac{(M.N_0 v_j^2)}{3V} \quad \text{da considerarsi quale Forza Fluidomotrice}$$

In tale ipotesi la irrealizzabilità teorica della trasformazione potrebbe essere generata da ciò che Boltzman comunicò a Zermelo a proposito del II Principio della Termodinamica e del Teorema di Ricorrenza di Poincarè.

Tale teorema recita: *Sia dato un sistema dinamico con spazio delle fasi limitato e sia P un punto di tale spazio. Allora per ogni intorno Σ di P esiste un punto P' appartenente a Σ che ritornerà in Σ in un tempo finito.*

Se la freccia del tempo è determinata dalla crescita dell'Entropia del sistema dinamico e se l'Entropia è indicativa dello stato di disordine, ne deriva che il Teorema di Ricorrenza ammette l'inversione della freccia del tempo.

In II Principio in Termodinamica Statistica afferma che: *l'Entropia in una sistema isolato lontano dall'equilibrio aumento nel tempo sino al raggiungimento dell'equilibrio.*

L'evidente contrasto tra aumento dell'Entropia e Teorema di Ricorrenza, evidenziato appunto da Zermelo, portò Boltzman a calcolare quale fosse il tempo necessario affinché una mole di gas potesse ritornare alle condizioni iniziali: il risultato sconvolgente fu "un tempo superiore all'età prevista dell'Universo".

Ora, il sistema in esame non è isolato ma il tempo necessario affinché tutte le molecole aventi velocità superiore ad un limite prefissato (v_j) possano collidere con la membrana nanoforata con un angolo d'incidenza non superiore a quello del cono dei microfori, potrebbe essere tale da giustificare la impossibilità, anche teorica, di realizzabilità dell'esperimento.

MEMBRANA SEMIPERMEABILE

Allo stato attuale della tecnica non si conoscono membrane aventi le proprietà richieste per la applicazione illustrata; in particolare la creazione di nanofori di dimensione molecolare e di forma troncoconica.

Tuttavia i fantastici progressi in area nanotecnologica consentono di non escludere tale possibilità futura.